

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office Européen des brevets

(11)

EP 0 850 636 A1



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
01.07.1998 Bulletin 1998/27

(51) Int Cl. 6: A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 97402834.2

(22) Date de dépôt: 25.11.1997.

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorité: 23.12.1996 FR 9615892

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

• Rondeau, Christine
78500 Sartrouville (FR)

• Cotteret, Jean
78480 Verneuil-Sur-Seine (FR)
• De La Mettrie, Roland
78110 Le Vesinet (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent
L'OREAL
Département Propriété Industrielle
Centre Charles Zviak
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cédex (FR)

(54) **Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition**

(57) L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base

d'oxydation en association avec au moins un coupleur de type méta-aminophénol substitué, au moins un colorant direct cationique et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

EP 0 850 636 A1

Description

La présente invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation en association avec au moins un coupleur de type méta-aminophénol substitué, au moins un colorant direct cationique et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition. Elle concerne également un kit de coloration pour la préparation d'une telle composition prête à l'emploi.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés indoliques comme le 6-hydroxyindole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampoings.

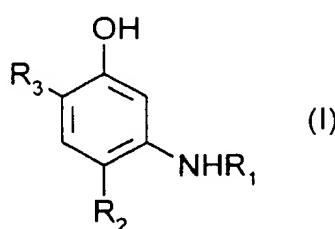
La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations riches en reflets tout en présentant de bonne propriétés de ténacité, en particulier

Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois riches en reflets et tenaces en associant :

- au moins une base d'oxydation,
- au moins un coupleur choisi parmi les dérivés substitués du méta-aminophénol de formule (I) ci-après et leurs sels d'addition avec un acide,
- au moins un colorant direct cationique de formule (II) ci-après, et
- au moins un agent oxydant.

40 L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

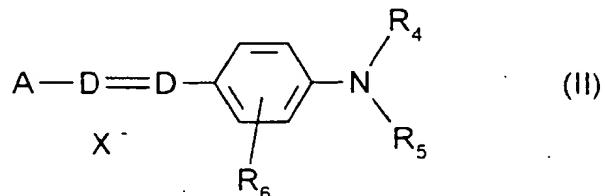
- au moins une base d'oxydation,
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ,
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R_3 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1 - C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2 - C_4 ,

au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

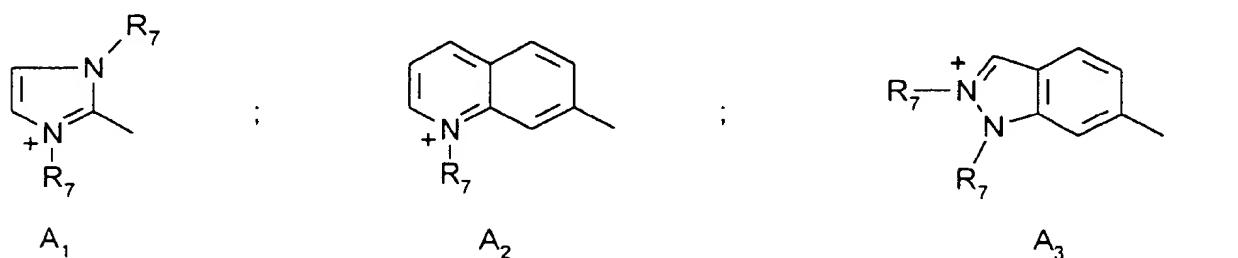
D représente un atome d'azote ou le groupement $-\text{CH}_3$.

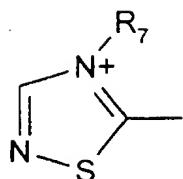
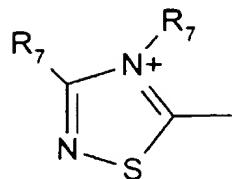
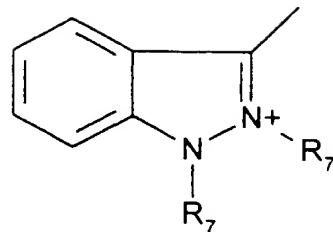
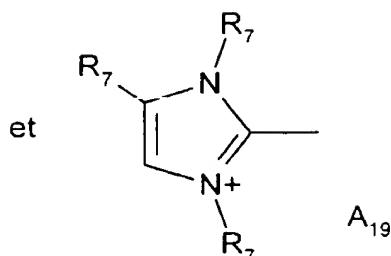
25 R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 ; un radical 4'-aminophényle.

30 R₆ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alcoxy en C₁-C₄ ou acétyloxy.

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

35 A représente un groupement choisi par les structures suivantes :



A₁₆A₁₇A₁₈A₁₉

25

dans lesquelles R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R₈ représente un radical alcoxy en C₁-C₄, sous réserve que lorsque D représente -CH₂, que A représente A₄ ou A₁₃ et que R₆ est différent d'un radical alcoxy, alors R₄ et R₅ ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ; et

30

- au moins un agent oxydant.

35

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention permettent d'aboutir à des colorations dans des nuances rouges, cuivrées ou violines présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent subir les cheveux et en particulier vis-à-vis des shampoings.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

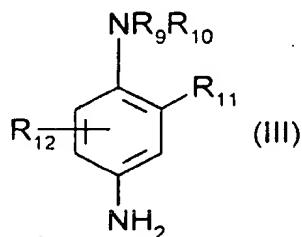
40

La ou les bases d'oxydation pouvant être utilisées dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

45

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines et les para-aminophénols.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

5 R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C_1 - C_4)alkyle en C_1 - C_4 ;

10 R_{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ;

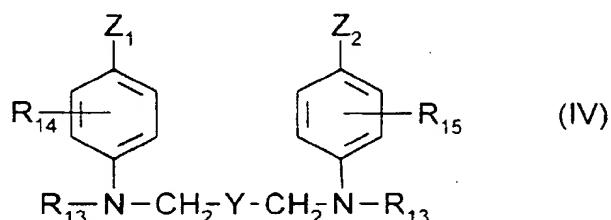
15 R_{11} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , hydroxyalcoxy en C_1 - C_4 , acétylaminooalcoxy en C_1 - C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1 - C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1 - C_4 ,

20 R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 .

25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényle) paraphénylènediamine, la N-phényle paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminooéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



45 dans laquelle :

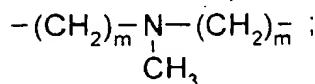
Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{16} dans lequel R_{16} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

50 R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ou aminoalkyle en C_1 - C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$-(\text{CH}_2)_n$; $-(\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2)_m$; $-(\text{CH}_2)_m - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_m$ et



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-

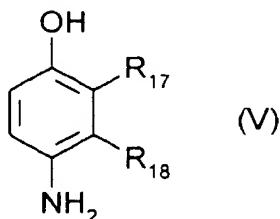
(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylaminophényl tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi ces bis-phénylalkylénediamines de formule (IV), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10

15



20

dans laquelle :

R₁₇ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy (C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄.

25

R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄).

étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₇ ou R₁₈ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

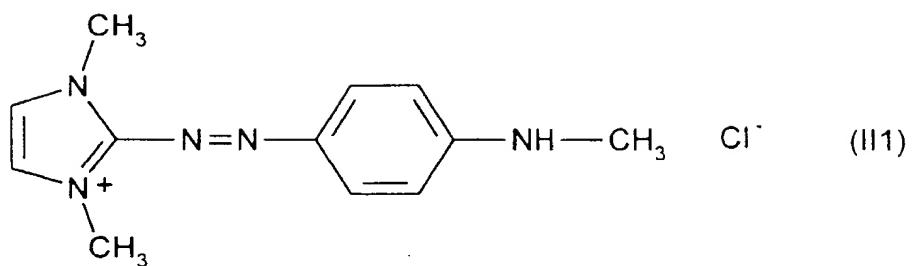
Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les méta-aminophénols de formule (I) utilisables à titre de coupleur dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(y-hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954. Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II43) suivantes :

5



10

15

20

25

30

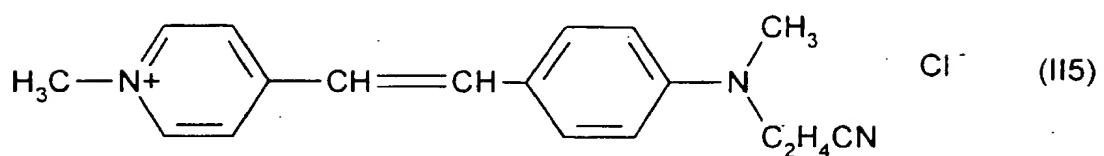
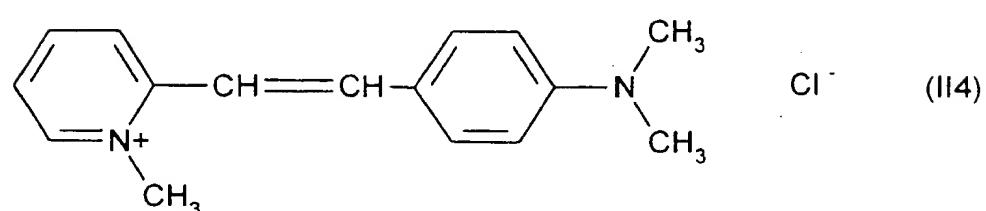
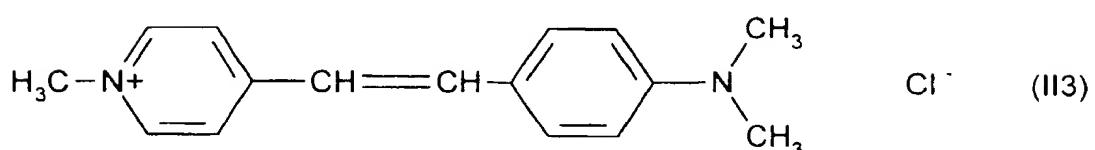
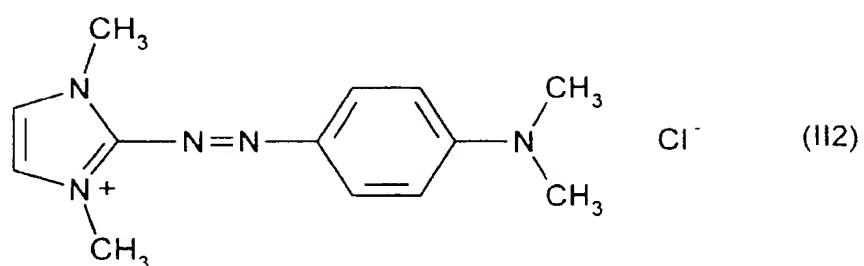
35

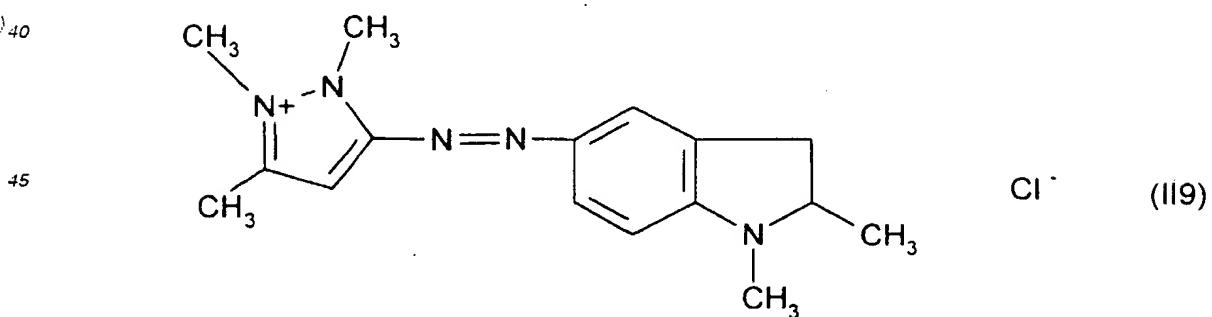
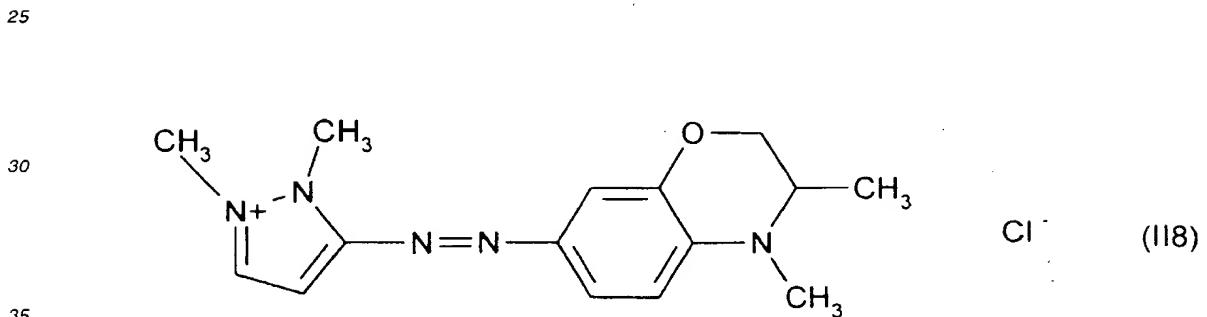
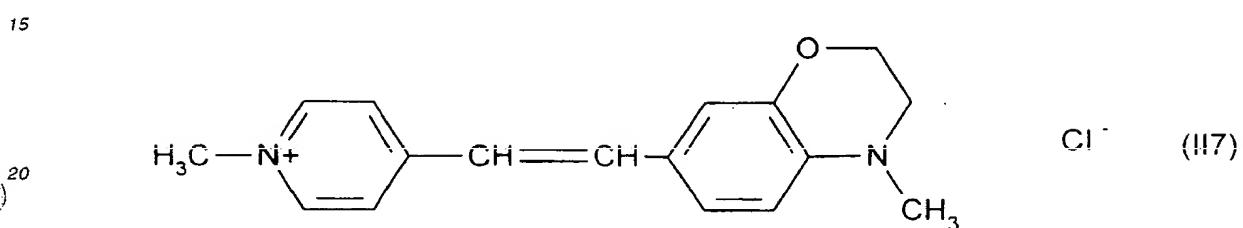
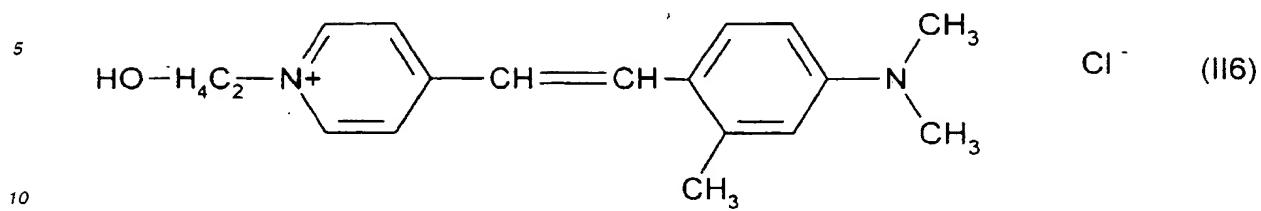
40

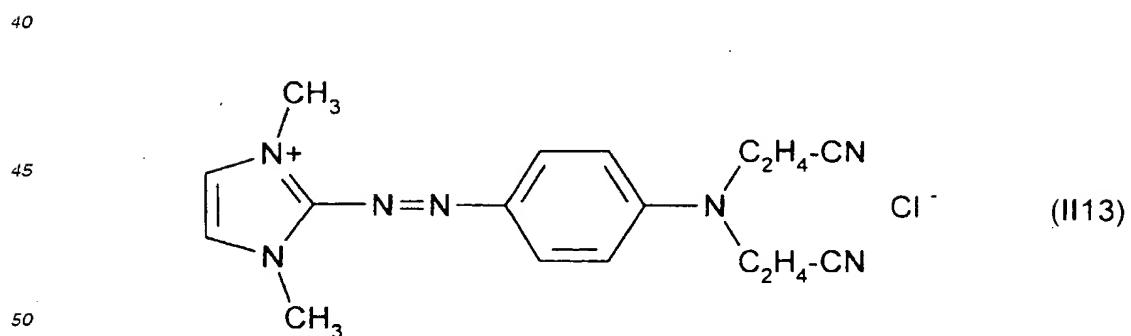
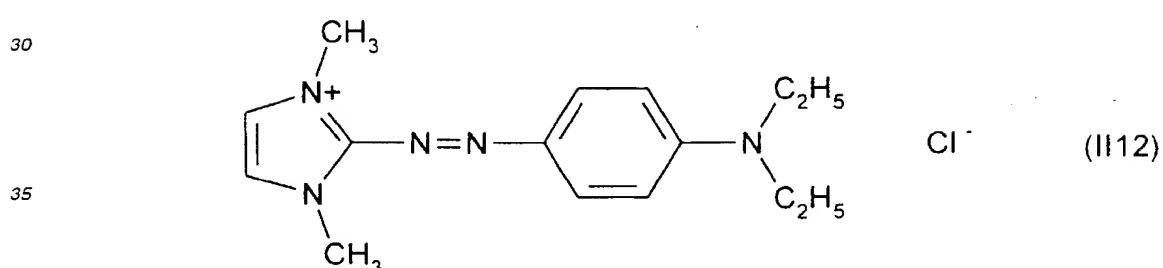
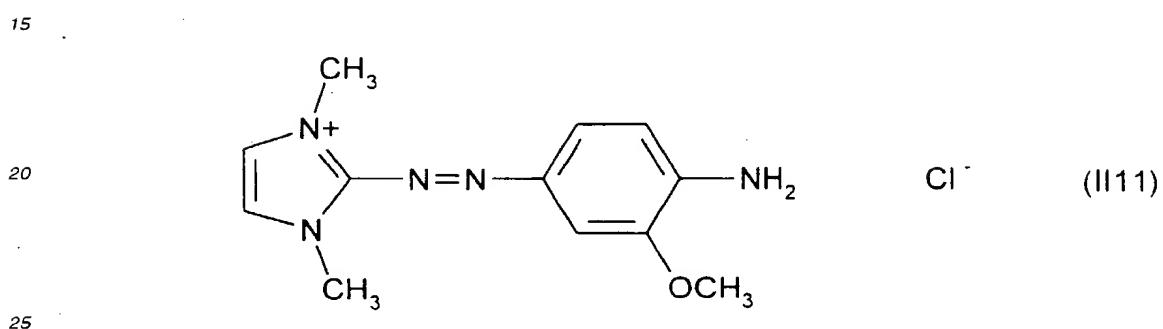
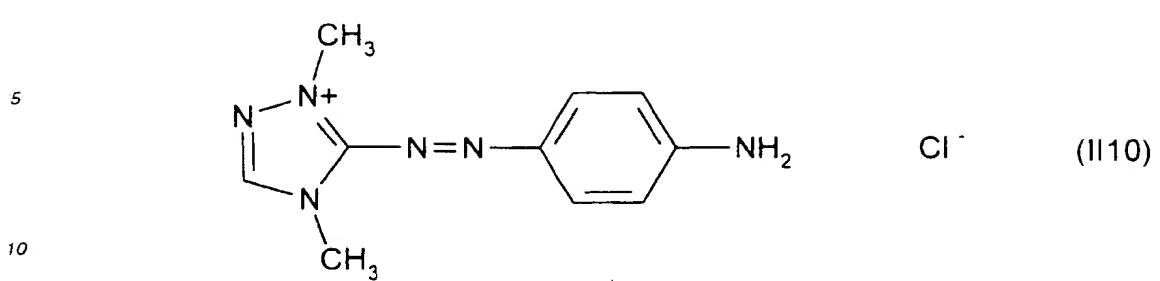
45

50

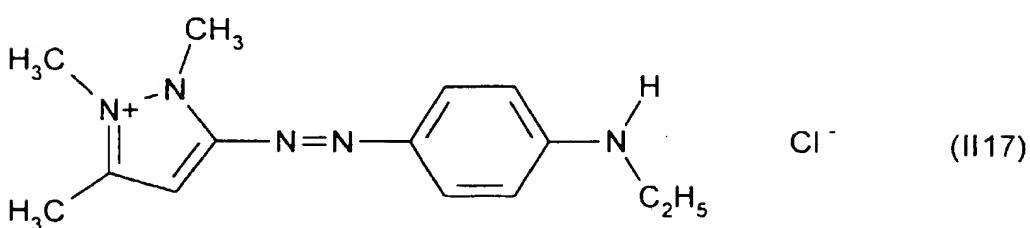
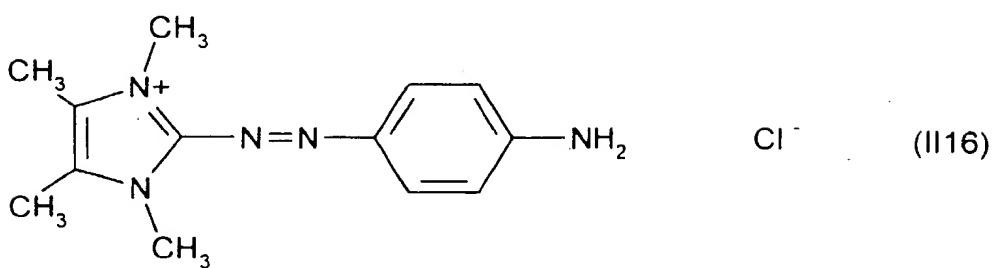
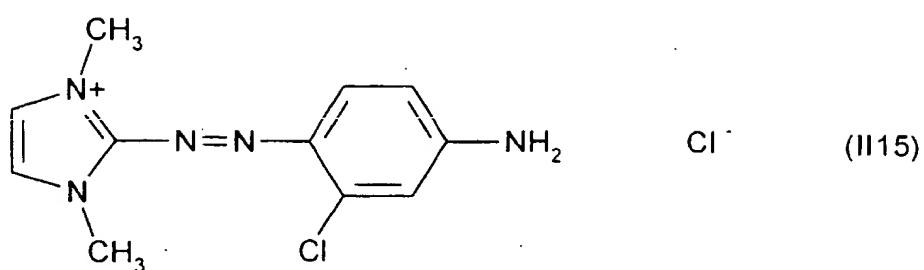
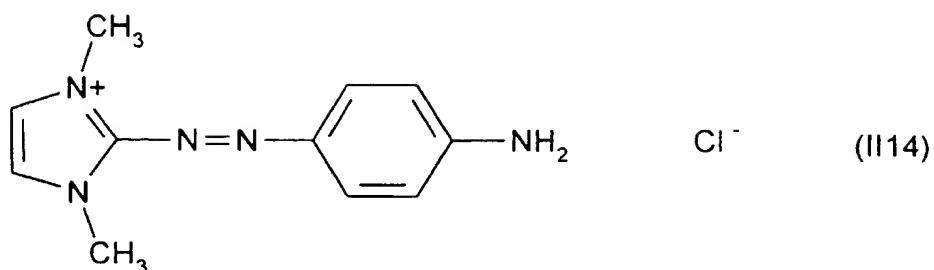
55

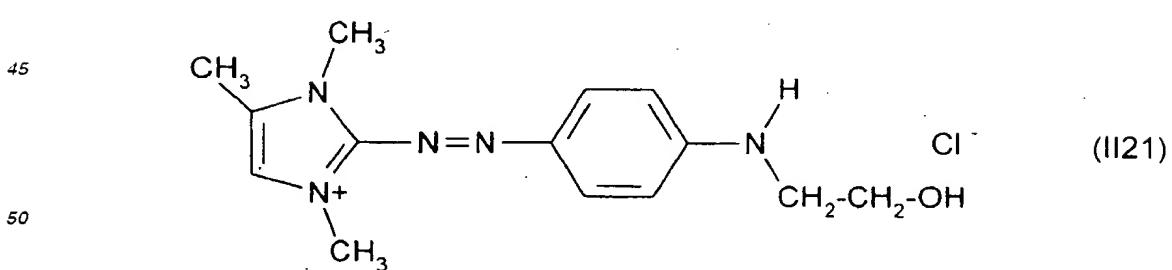
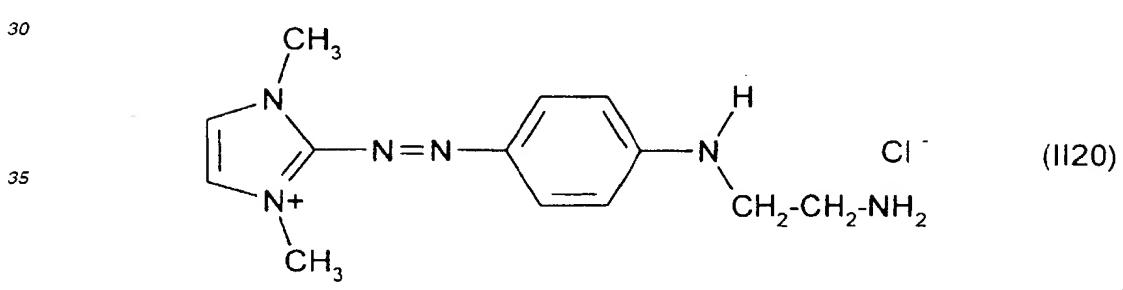
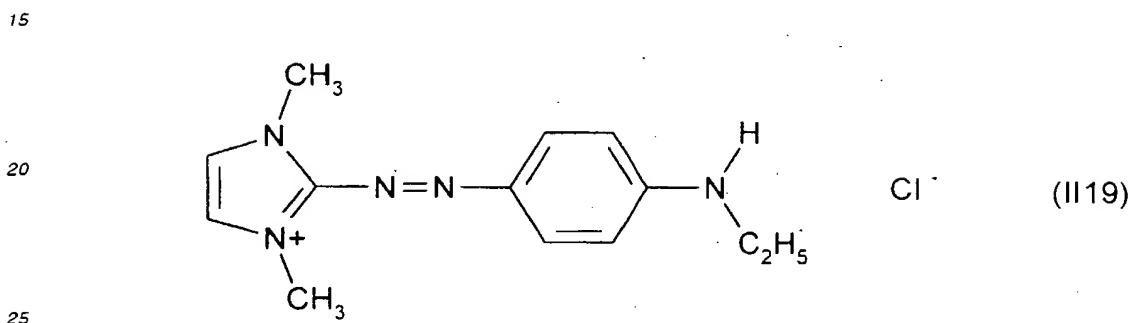
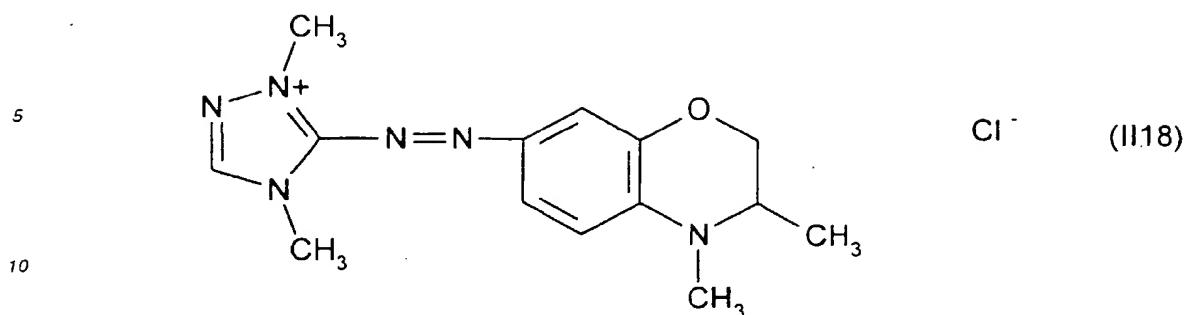






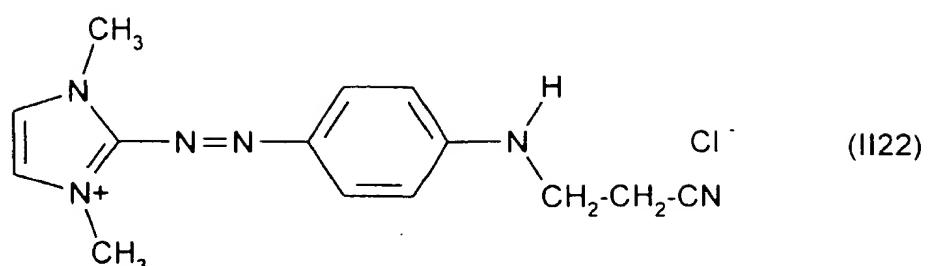
5





5

10



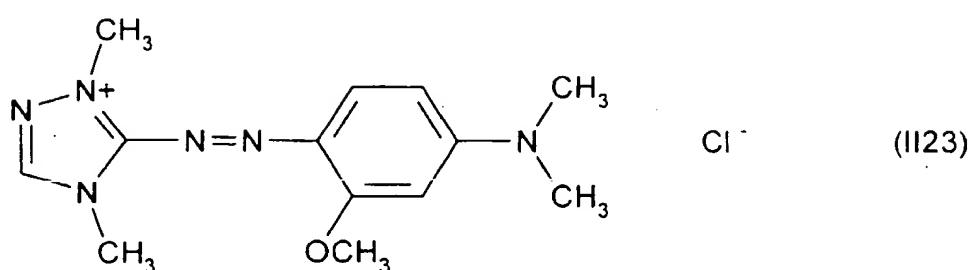
15

20

25

30

35

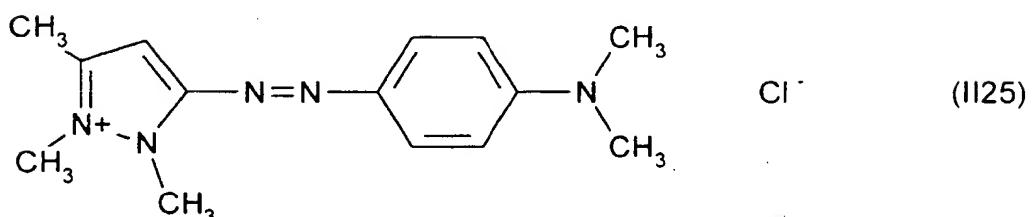
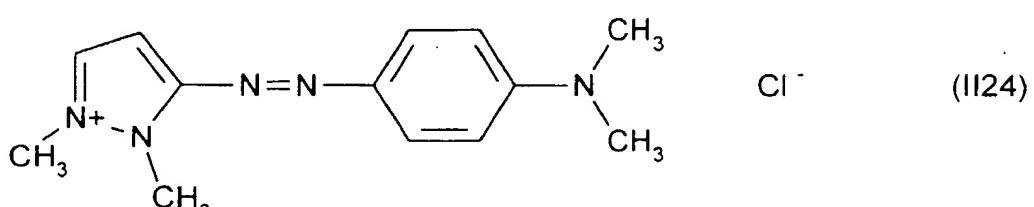


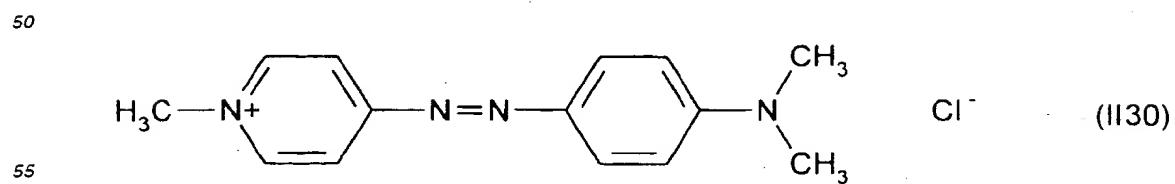
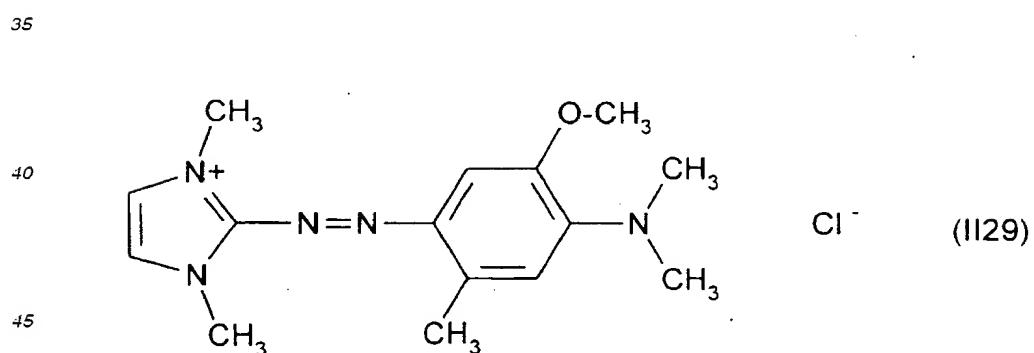
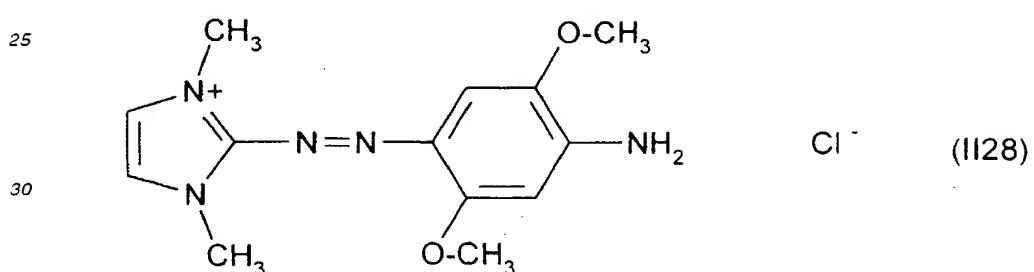
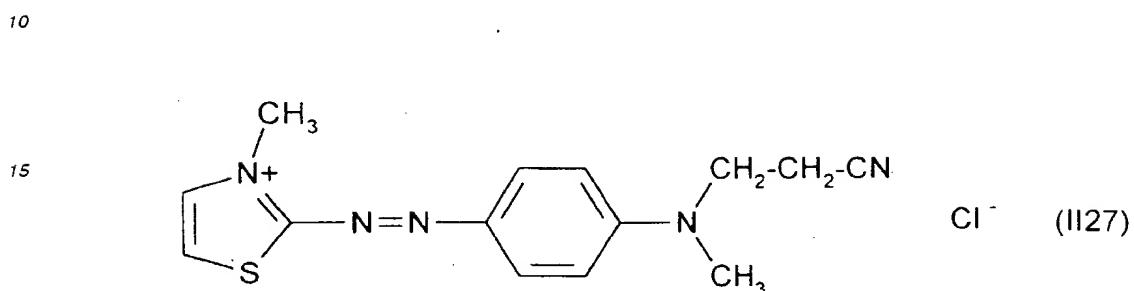
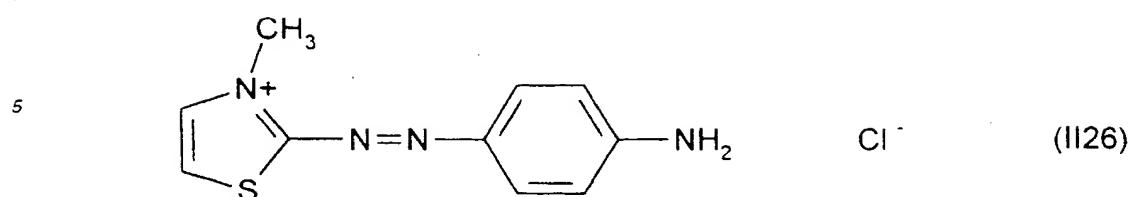
40

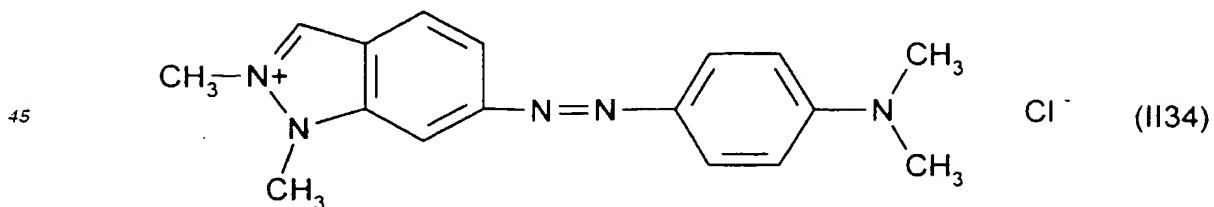
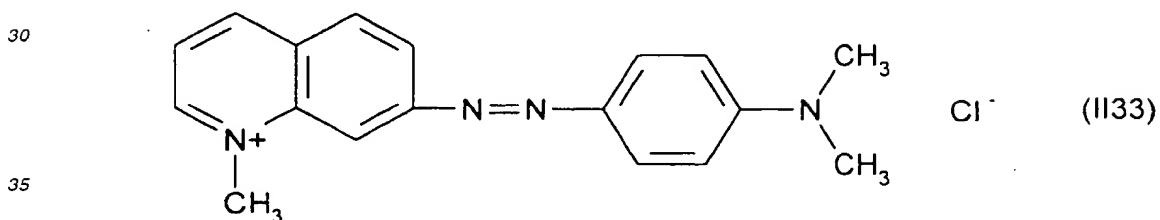
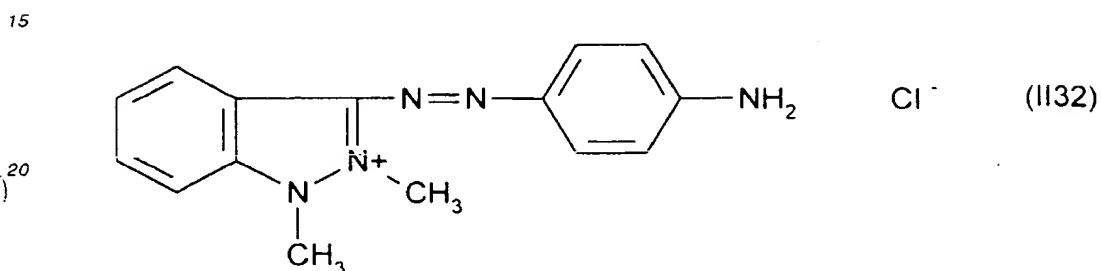
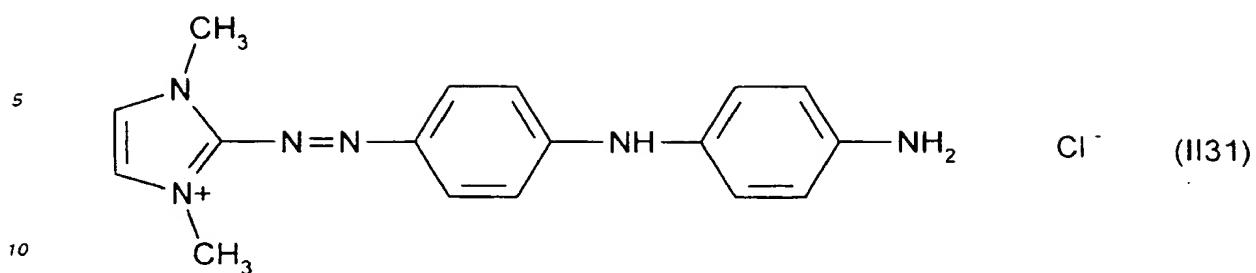
45

50

55

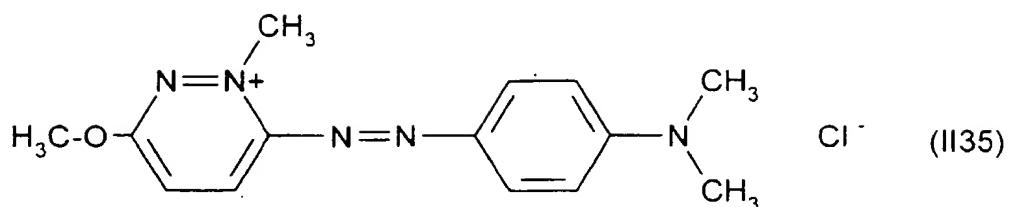






55

5



10

15

20

25

30

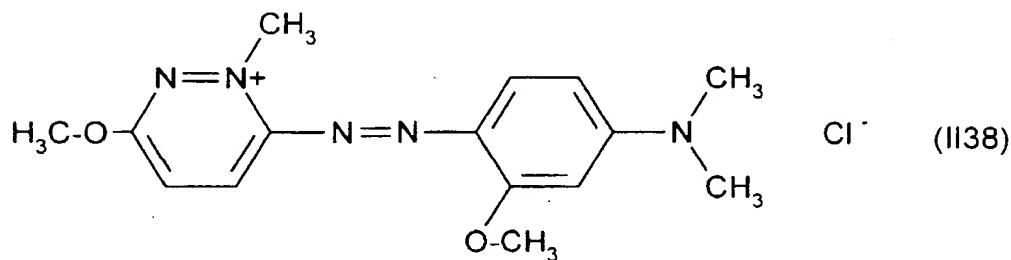
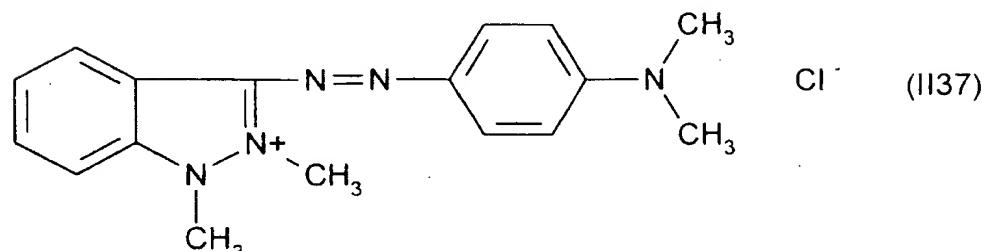
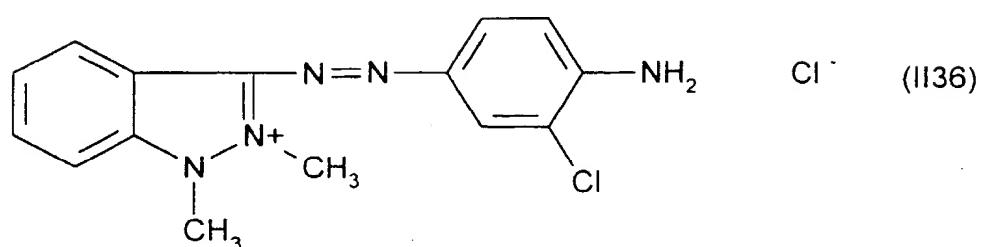
35

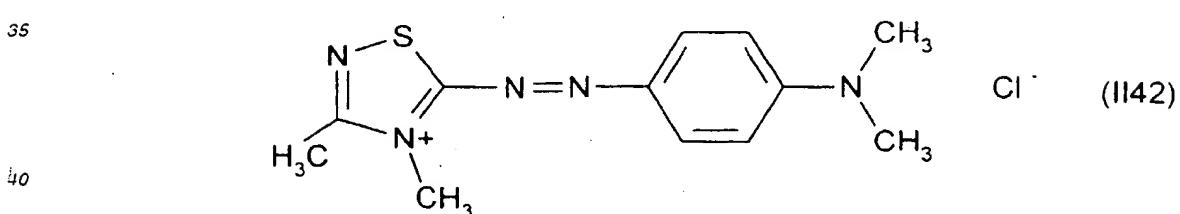
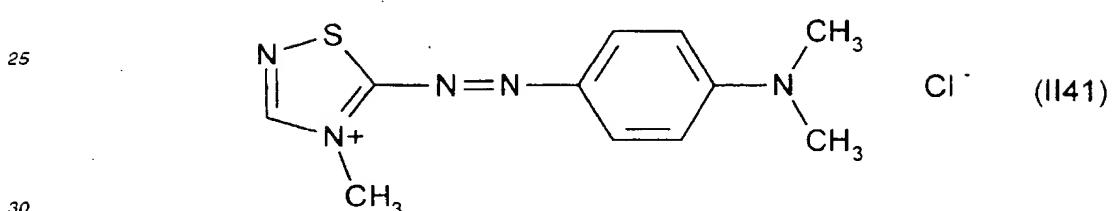
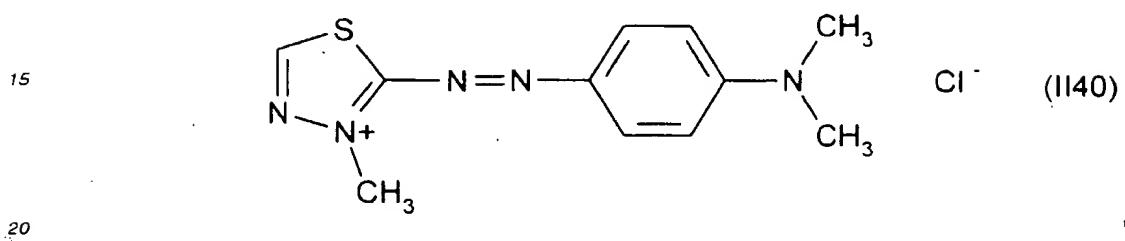
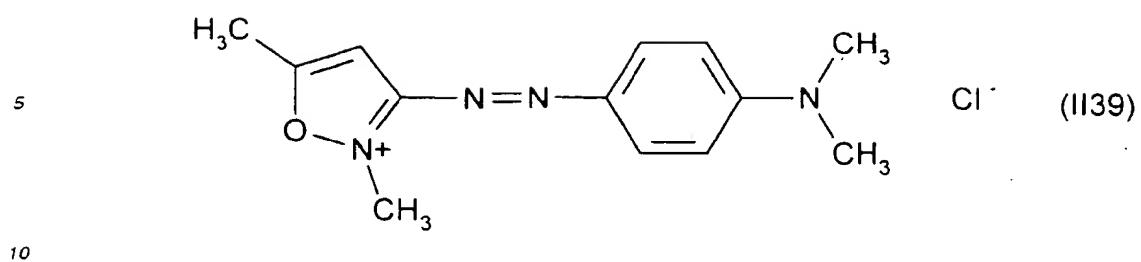
40

45

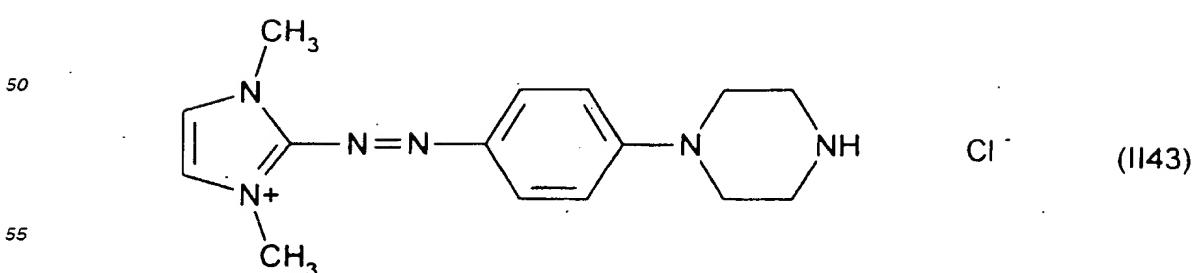
50

55





45 et



Parmi les composés de structures (II1) à (II43) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (II1), (II2), (II14) et (II31).

Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

5 L'agent oxydant présent dans la composition tinctoriale est choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés en coloration d'oxydation et de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,001 à 5 % en poids environ de ce poids.

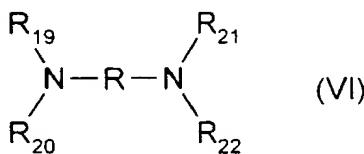
10 Le ou les méta-aminophénols de formule (I) tels que définis ci-dessus représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

15 Le ou les colorants directs cationiques de formule (II) conformes à l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 2 % en poids environ de ce poids.

Le pH de la composition tinctoriale telle que définie précédemment est généralement compris entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

20 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25 Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcalinolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



35 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₉, R₂₀, R₂₁ et R₂₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres couleurs et/ou d'autres colorants directs.

40 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. À titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propyléneglycol, le monométhyléther de propyléneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthyléneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

45 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

50 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjungants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

55 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes

diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, et on laisse poser pendant 3 à 40 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une première forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols de formule (I) telle que définie précédemment et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (II) telle que définie précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une deuxième forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols de formule (I) telle que définie précédemment ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (II) telle que définie précédemment, et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

La composition (A') utilisée selon cette deuxième variante du procédé conforme à l'invention, peut éventuellement se présenter sous forme de poudre, le ou les colorants directs cationiques de formule (II) conforme à l'invention constituant alors à lui (eux) seul(s) la totalité de ladite composition (A') ou étant éventuellement dispersé(s) dans un excipient pulvérulent organique et/ou minéral.

Lorsqu'il est présent dans la composition A', l'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et est choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés et non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois et les gommes végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

Lorsqu'il est présent dans la composition (A'), l'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices. Un excipient avantageusement préféré selon l'invention est la sciure de bois.

La composition (A') en poudre peut encore renfermer des liants ou des produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition (A').

Ces liants sont de préférence choisis parmi les huiles et les corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

La composition (A') peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus, un second compartiment éventuel renferme la composition (A') telle que définie ci-dessus lorsqu'elle est présente et un troisième compartiment renferme la composition oxydante (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-A-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

50 EXEMPLES

EXEMPLES 1 à 4

On a préparé les compositions 1 (A) à 4 (A), conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1 (A)	2 (A)	3 (A)	4 (A)
Paratoluylenediamine	0,25	-	-	-
Para-aminophénol	0,30	0,50	0,15	-
Paraphénylénediamine	-	0,20	-	0,30
5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol	0,5	0,8	0,17	-
5-amino 2-méthyl phénol	-	-	-	0,30
Colorant cationique de structure (II2)	0,15	-	-	-
Colorant cationique de structure (II14)	-	0,20	0,05	-
Colorant cationique de structure (II1)	-	-	-	0,1
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la

5	dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0	g
10	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
15	- Alcool oléique	5,0	g
20	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
25	- Propylèneglycol	3,5	g
30	- Alcool éthylique	7,0	g
35	- Dipropylèneglycol	0,5	g
40	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
45	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
50	- Acétate d'ammonium	0,8	g
55	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
60	- Parfum, conservateur	q.s.	
65	- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0	g

30 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune de ces compositions 1 (A) à 4 (A) avec une quantité égale d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

35 Chaque composition résultante (composition prête à l'emploi conforme à l'invention) a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

40 Les mèches de cheveux ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE [COMPOSITION]	NUANCE OBTENUE
1 [1 (A)]	Blond foncé à reflet rouge intense
2 [2 (A)]	Blond à reflet cuivré rouge intense
3 [3 (A)]	Blond clair à reflet cuivré rouge
4 [4 (A)]	Blond à reflet violine rouge

45 Les nuances obtenues ont présenté une très bonne ténacité aux shampoings ultérieurs.

50 Selon une variante de l'invention, les colorants directs cationiques de structures (II2), (II14) et (II1) peuvent être incorporés dans les compositions colorantes 1 (A) 2 (A), 3 (A) et 4 (A) au moment de l'emploi.

EXAMPLE 5

55 On a préparé la composition 5 (A) suivante :

- 1,4-diamino benzène 0,40 g
- 5-amino 2-méthyl phénol 0,45 g
- Support de teinture commun tel que décrit précédemment pour les exemples 1 à 4 (*)
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

60 On a préparé la composition 5 (A') suivante :

- Colorant cationique de structure (II2) 4 g
- Polyammonium quaternaire vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT SC-240 par la société National Starch 10 g
- Sciure de bois q.s.p. 100 g

5

Au moment de l'emploi, on a mélangé une partie en poids de la composition 5 (A) ci-dessus avec 0,1 partie en poids de la composition 5 (A') et avec une partie en poids d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance châtain clair à reflet rouge intense résistant très bien aux shampooings ultérieurs.

15

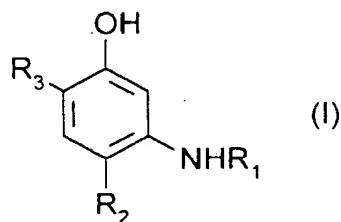
Revendications

1. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

20

- au moins une base d'oxydation,
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

25



35

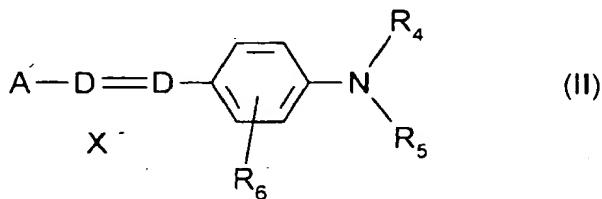
dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R₃ représente un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄,

45

- au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

50



55

dans laquelle :

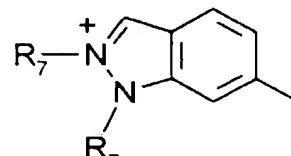
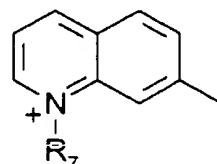
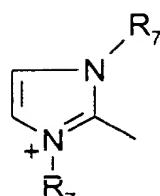
D représente un atome d'azote ou le groupement -CH₂-

R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 ; un radical 4'-aminophényle,

R_6 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alcoxy en C_1 - C_4 ou acétyloxy.

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate.

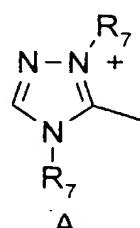
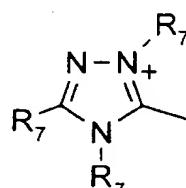
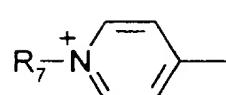
A représente un groupement choisi par les structures suivantes :



A

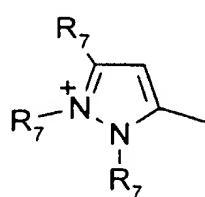
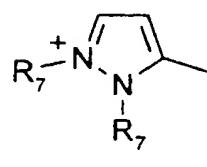
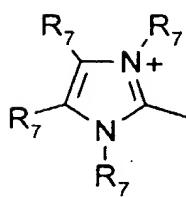
A

A₃



A₁

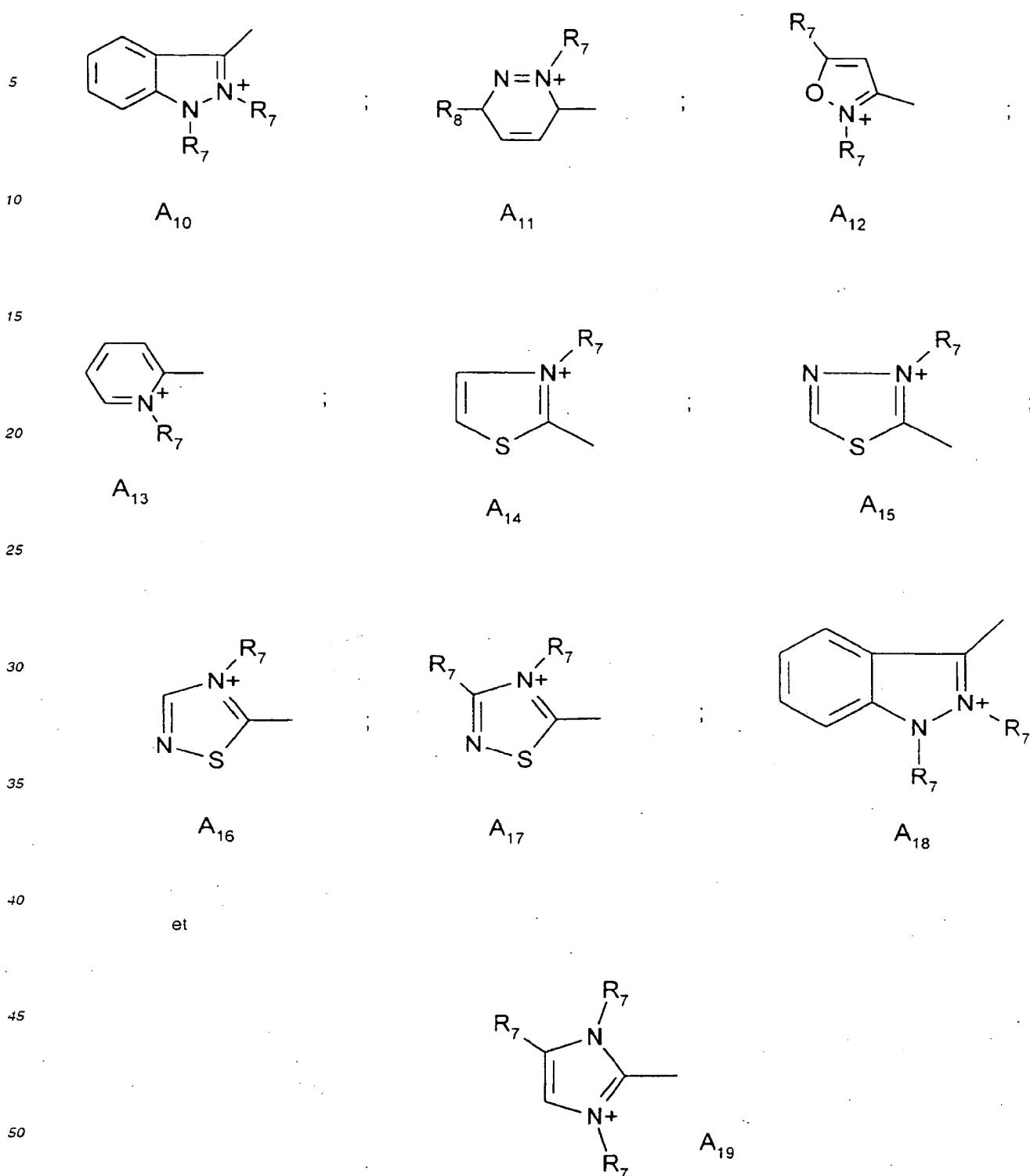
A₅



A₇

A₉

A_n



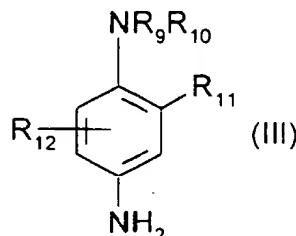
dans lesquelles R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R₈ représente un radical alcoxy en C₁-C₄, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A₄ ou A₁₃ et que R₆ est différent d'un radical alcoxy, alors R₄ et R₅ ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ; et

- au moins un agent oxydant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

5 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylénediamines et les para-aminophénols.

10 4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les paraphénylénediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

25 R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄,

30 R₁₀ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

R₁₁ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxylalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,

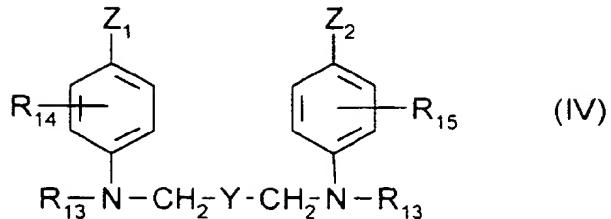
R₁₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

35 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les paraphénylénediamines de formule (III) sont choisies parmi la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyoxy paraphénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthyoxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

40 6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylénediamines sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

45

50



10

dans laquelle :

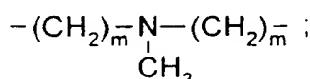
15 Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{16} dans lequel R_{16} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

16 R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ dont le reste amino peut être substitué,

17 R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

18 Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

20 $-(\text{CH}_2)_n$; $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_m$; $-(\text{CH}_2)_m-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_m$ et

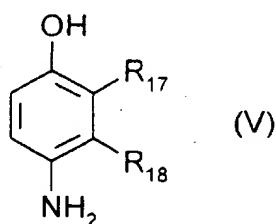


dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

30 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylénediamines de formules (IV) sont choisies parmi le $\text{N,N}'\text{-bis}-(\beta\text{-hydroxyéthyl})\text{N,N}'\text{-bis}-(4'\text{-aminophényl})$ 1,3-diamino propanol, la $\text{N,N}'\text{-bis}-(\beta\text{-hydroxyéthyl})\text{N,N}'\text{-bis}-(4'\text{-aminophényl})$ éthylénediamine, la $\text{N,N}'\text{-bis}-(4\text{-aminophényl})$ tétraméthylénediamine, la $\text{N,N}'\text{-bis}-(\beta\text{-hydroxyéthyl})\text{N,N}'\text{-bis}-(4\text{-aminophényl})$ tétraméthylénediamine, la $\text{N,N}'\text{-bis}-(4\text{-méthylaminophényl})$ tétraméthylénediamine, la $\text{N,N}'\text{-bis}-(\text{éthyl})\text{N,N}'\text{-bis}-(4\text{-amino, 3'-méthylphényl})$ éthylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 8. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

40



50

dans laquelle :

55 R_{17} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_{18} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, cyanoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{17} ou R_{18} représente un atome d'hydrogène.

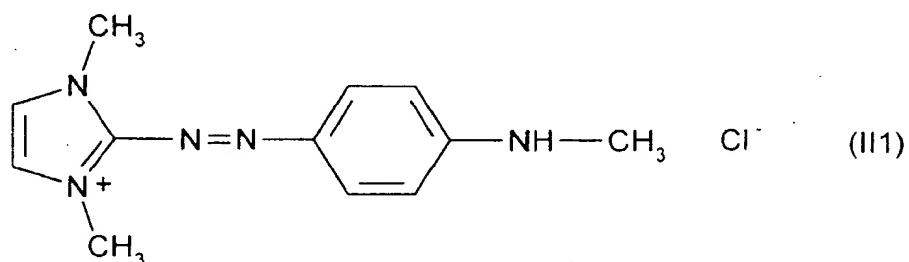
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (V) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxy-méthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

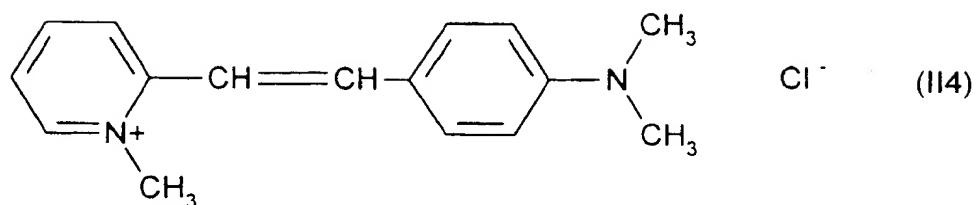
11. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols de formule (I) sont choisis parmi le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

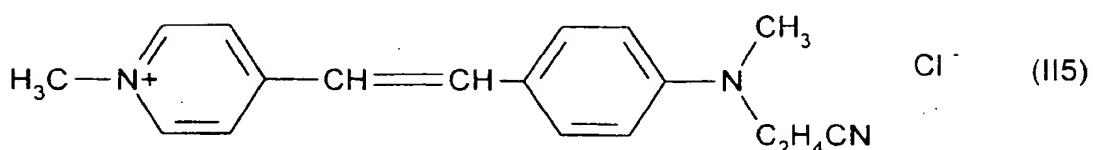
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II43) suivantes :



5

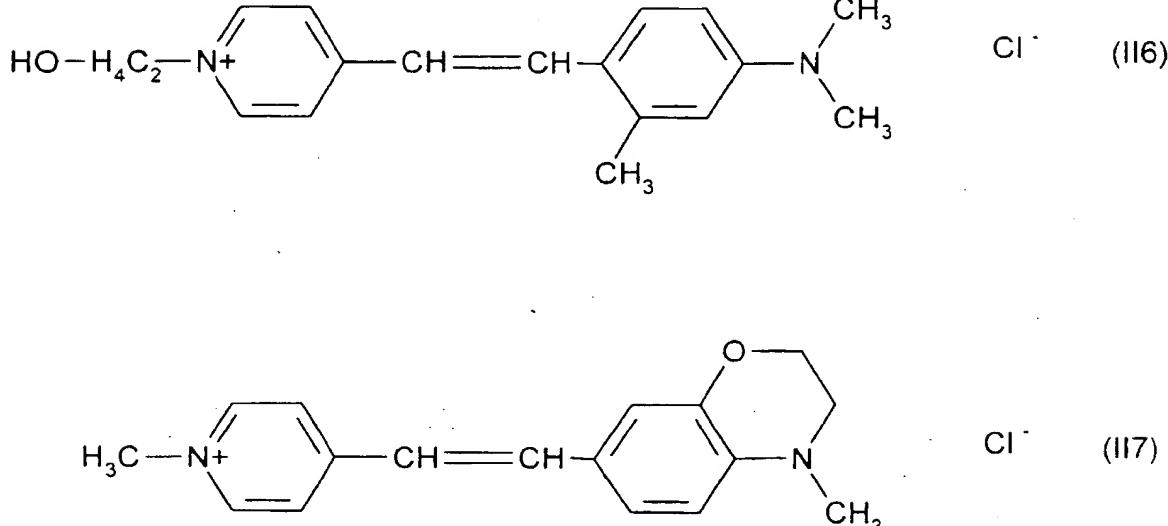


15



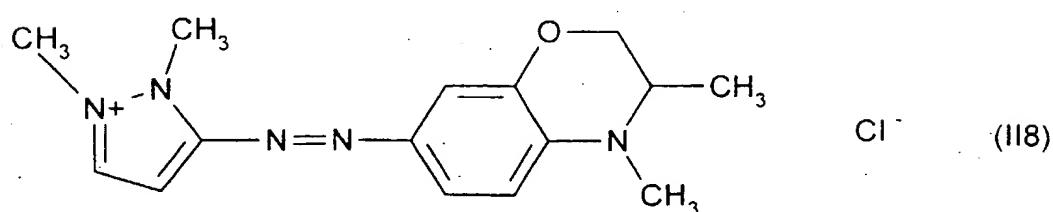
30

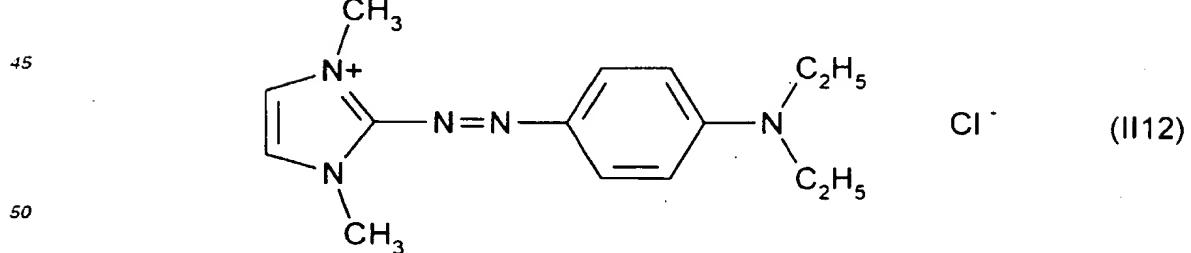
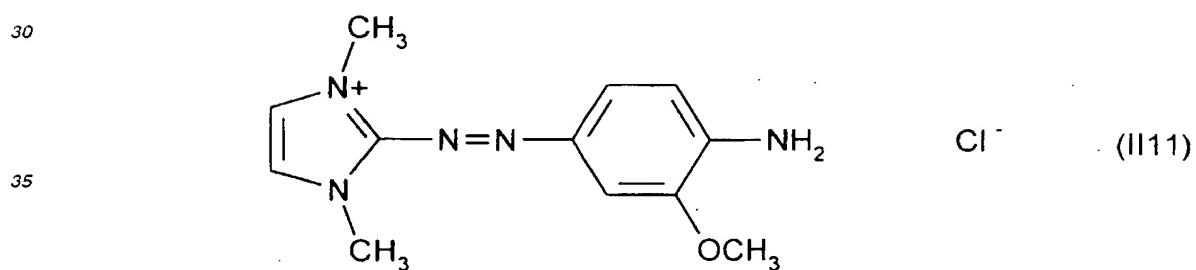
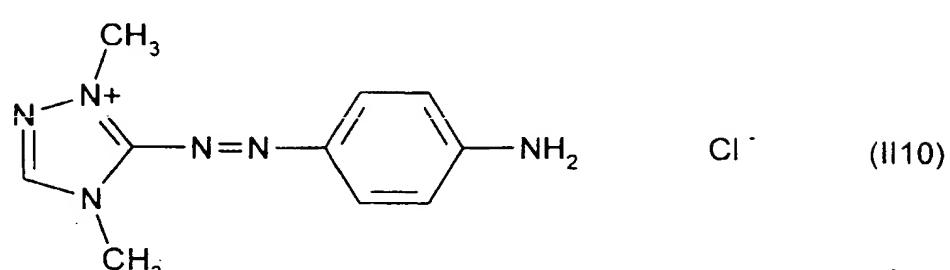
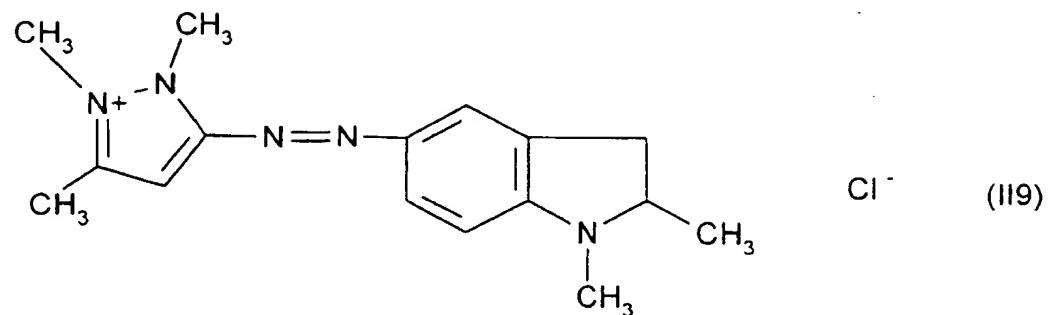
35

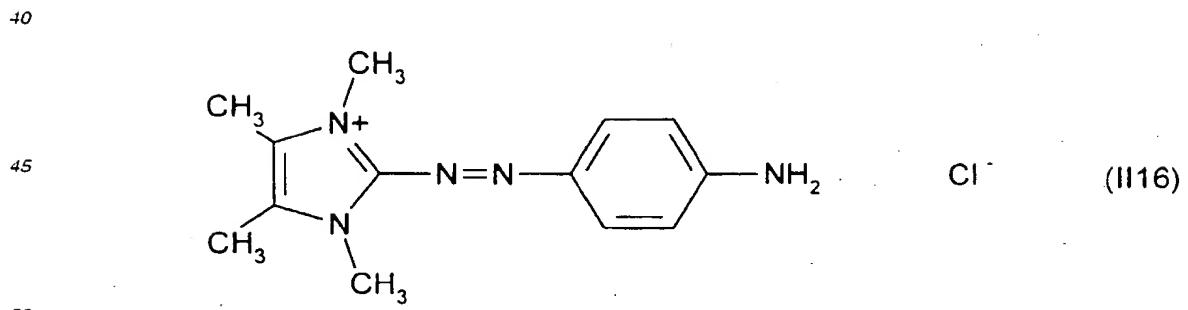
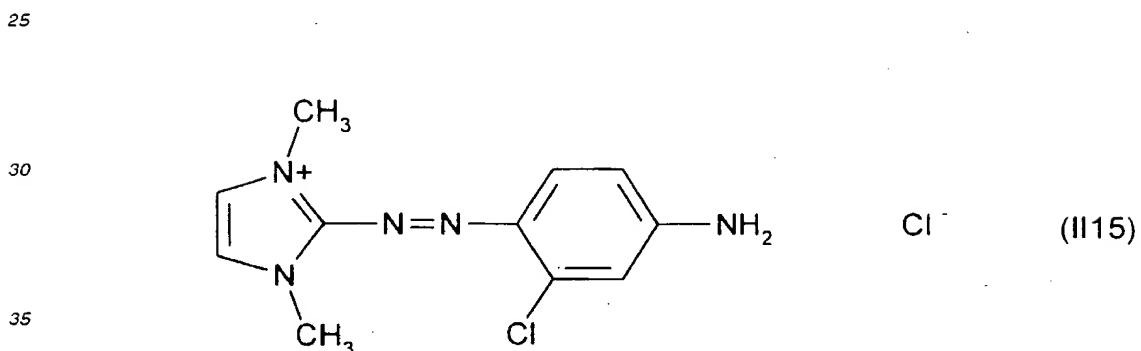
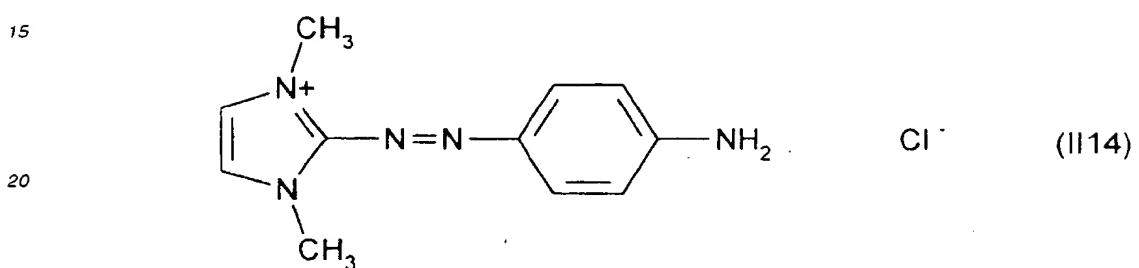
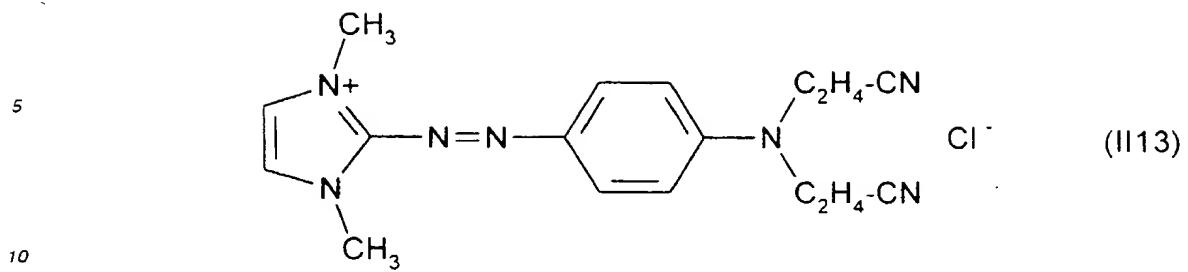


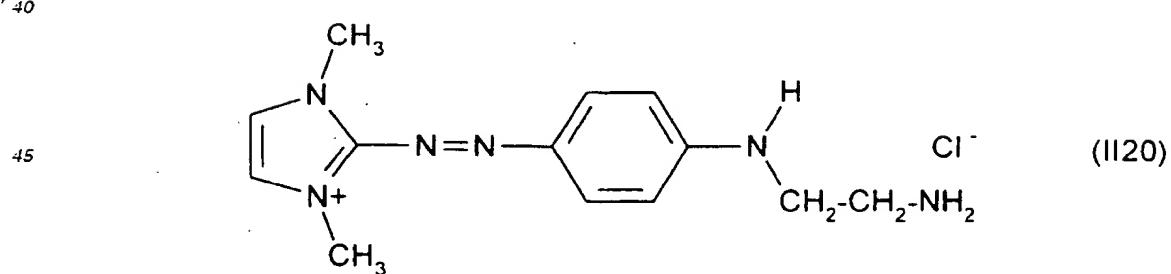
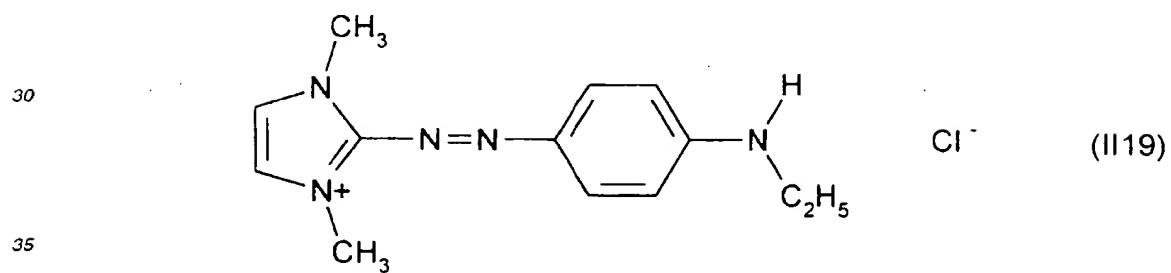
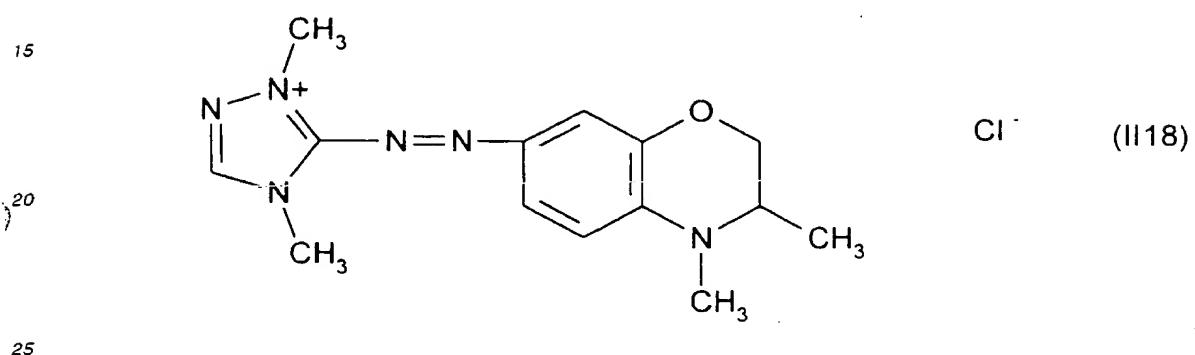
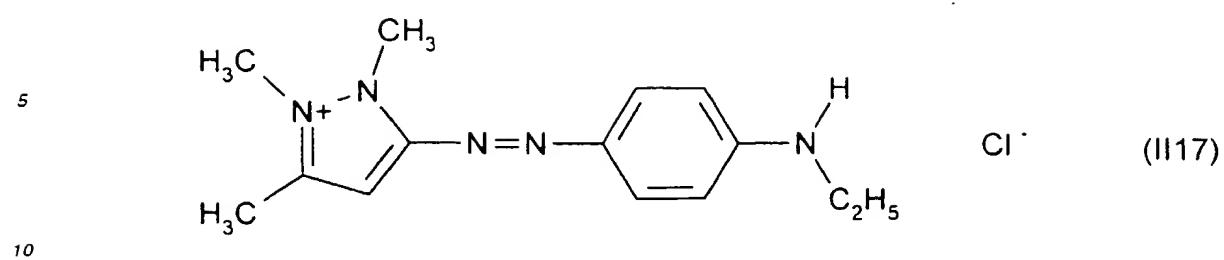
45

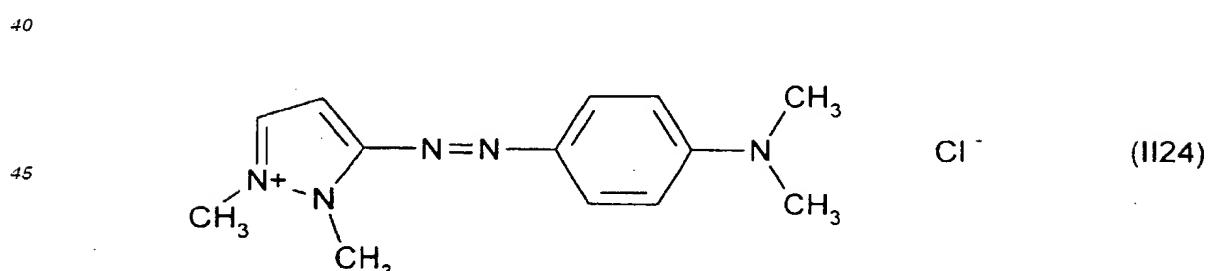
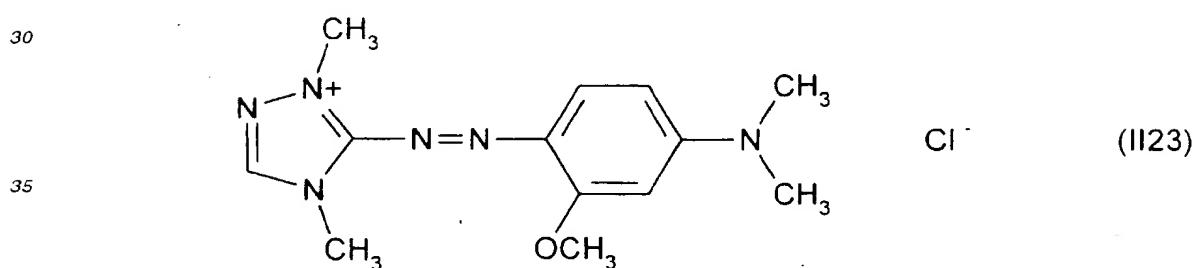
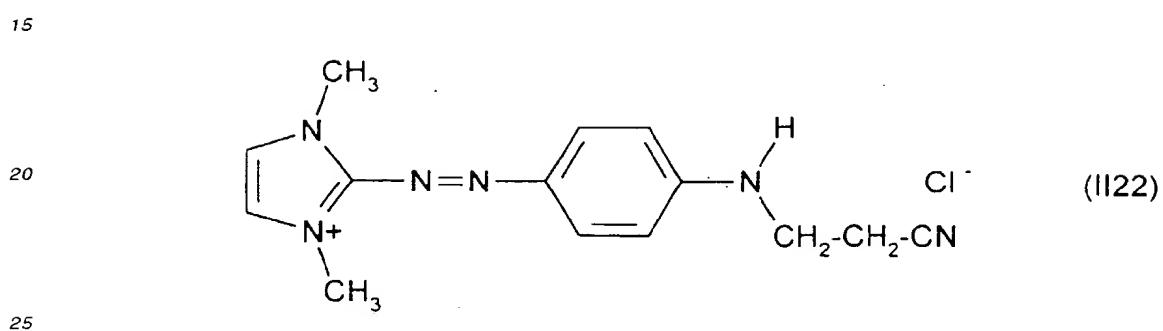
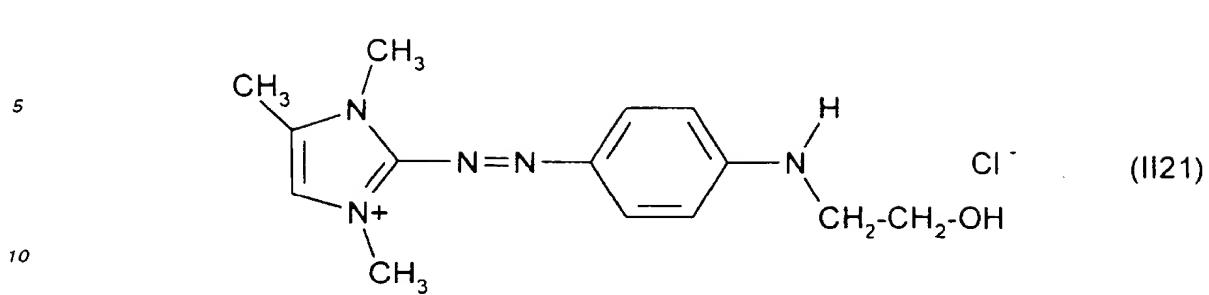
50

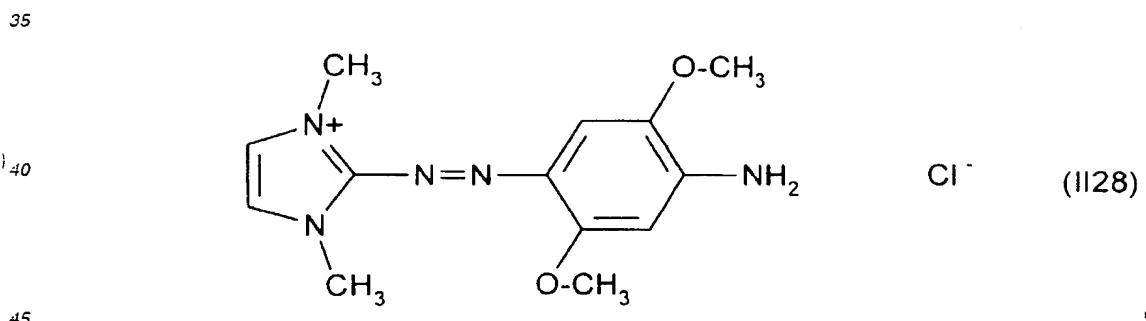
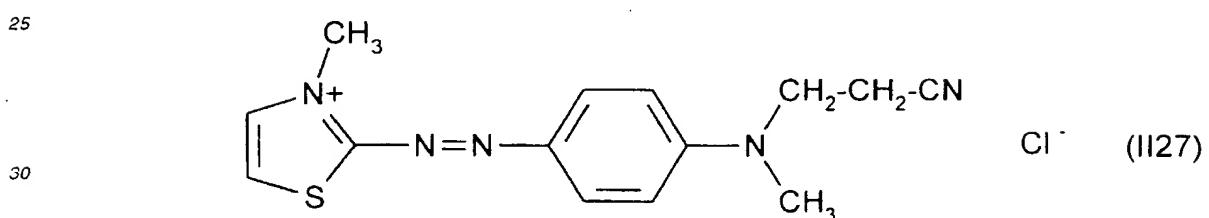
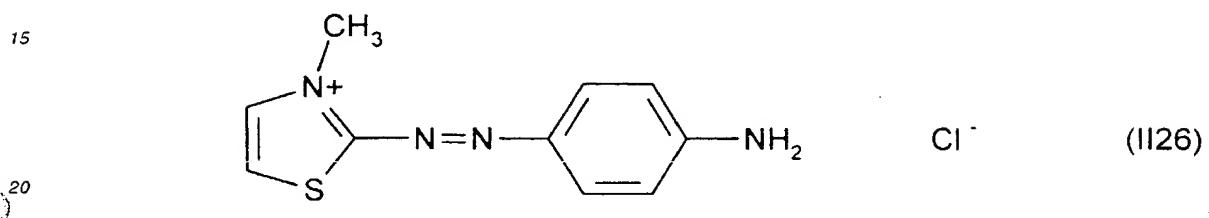
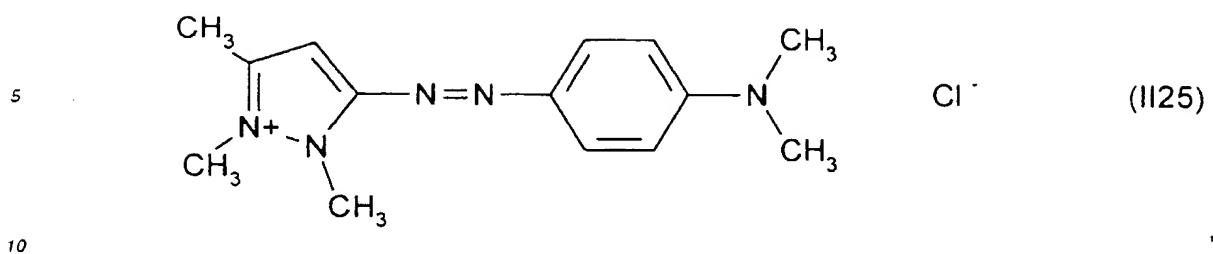








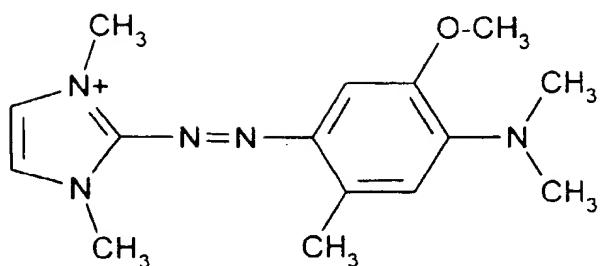




50

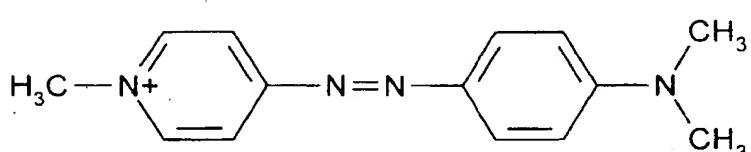
55

5

Cl⁻ (II29)

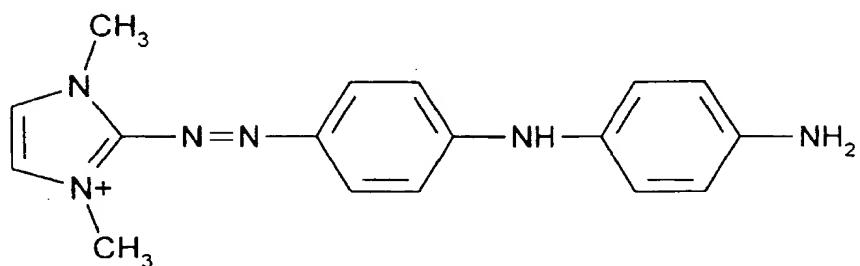
10

15

Cl⁻ (II30)

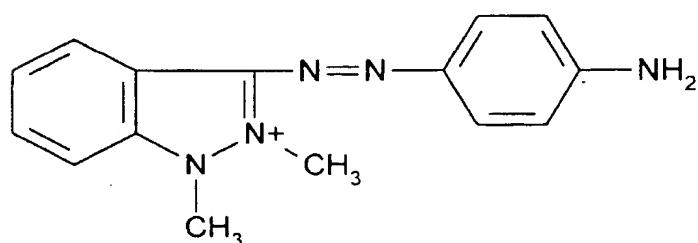
20

25

Cl⁻ (II31)

35

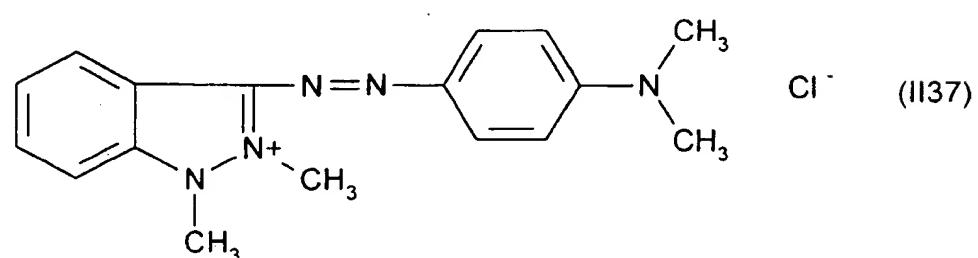
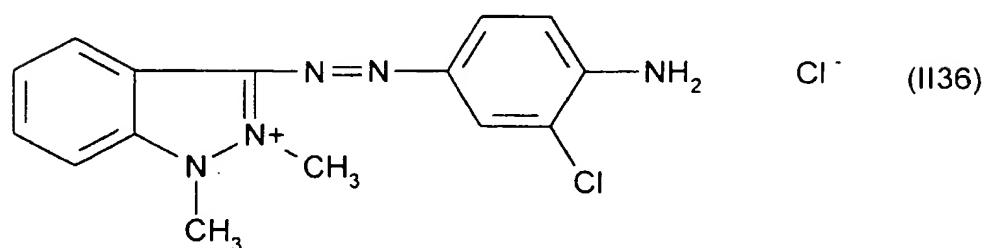
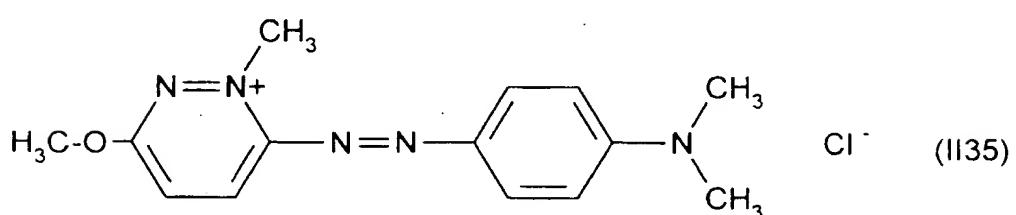
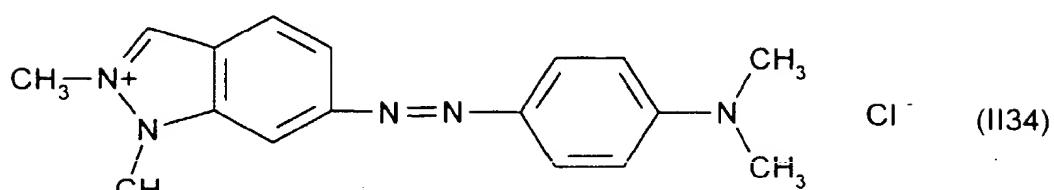
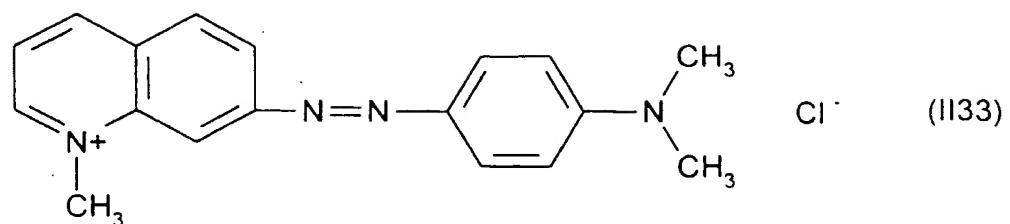
40

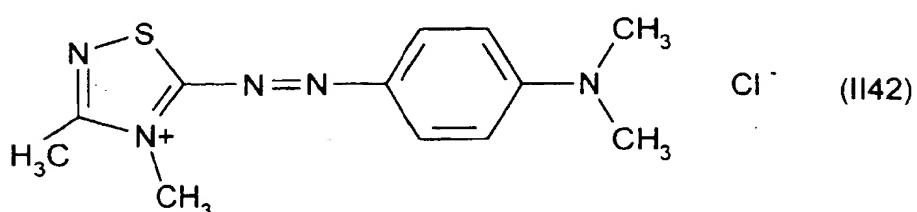
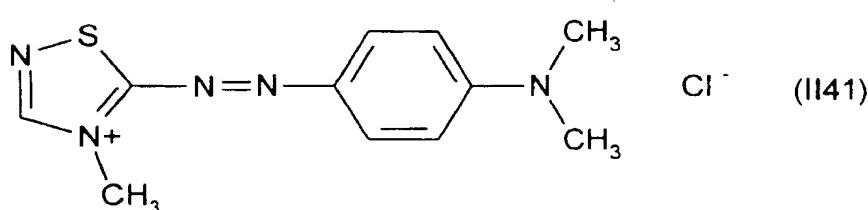
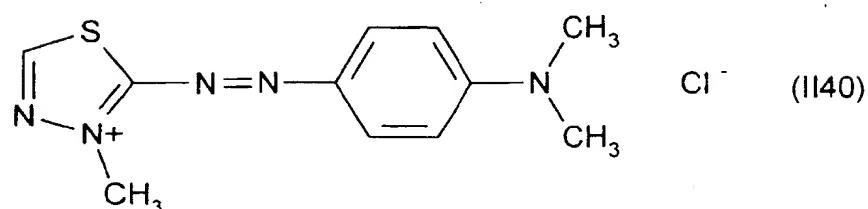
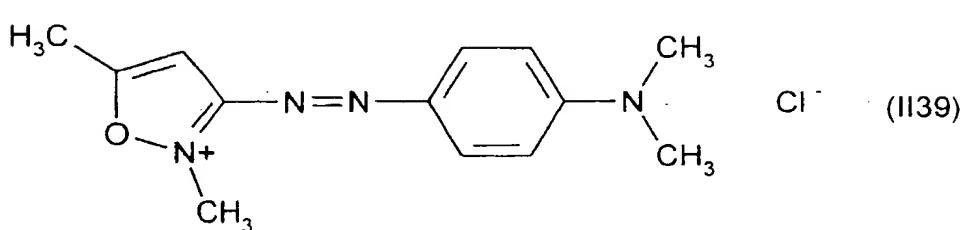
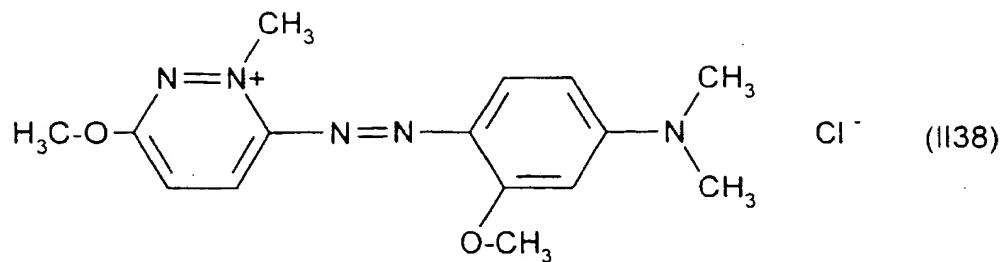
Cl⁻ (II32)

45

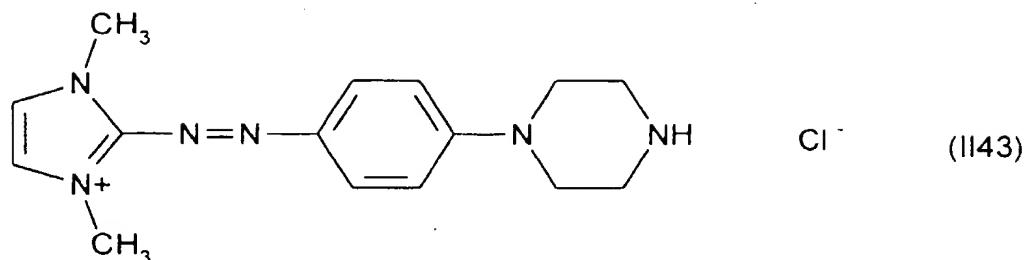
50

55





et



que définis dans la revendication 1, 13 ou 14 ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

5 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait que la composition (A') se présente sous forme de poudre.

26. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la revendication 23 et un second compartiment renferme une composition oxydante (B).

10 27. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition A telle que définie à la revendication 24, un second compartiment renferme une composition A' telle que définie à la revendication 24 ou 25 et un troisième compartiment renferme une composition oxydante (B).

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 2834

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concerne	
A	US 4 025 301 A (G.LANG) 24 mai 1977 * revendications 1,12-14 * * colonne 3, ligne 43-54 * * exemples 0,AK * ----	1-5,8,9, 12,15-22	A61K7/13
A	EP 0 739 622 A (WELLA) 30 octobre 1996 * revendications 1,4,12,13 * * page 3, ligne 20-34 * * page 4, ligne 17-21 * ----	1-5,8,9, 16-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 30 mars 1998	Examinateur Peeters, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<input checked="" type="checkbox"/> X particulièrement pertinent à lui seul <input checked="" type="checkbox"/> Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie <input type="checkbox"/> A : arrêté-plan technologique <input type="checkbox"/> O : divulgation non-rectte <input type="checkbox"/> P : document intercalaire			
T : thème ou principe à la base de l'invention <input type="checkbox"/> E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date <input type="checkbox"/> C : cité dans la demande <input type="checkbox"/> L : cité pour d'autres raisons <input type="checkbox"/> & : membre de la même famille document correspondant			

THIS PAGE BLANK (USPTO)